



## Исследование Процессов Пенообразования При Аминной Очистке Газов

Тошбоев С. У, Ахмедов В. Н, Паноев Э. Р.

Бухарский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Бухара

Received 4<sup>th</sup> Aug 2023, Accepted 6<sup>th</sup> Sep 2023, Online 26<sup>th</sup> Oct 2023

**Аннотация:** Вспенивание аминов является распространенной проблемой на газоперерабатывающих заводах. Чаще всего это происходит в абсорберном устройстве. Сам вспененный раствор можно добавлять при регенерации чистого газового продукта. Его также можно отслеживать на других устройствах. Каждое загрязнение может влиять на склонность к пенообразованию и стабильность пены. В данной статье рассматривается проблема пенообразования на нефти и газохимических предприятиях.

**Ключевые слова:** Амин, пенообразование, раствор, поглотитель, ПАВ.

**Введение.** Для очистки газов, поступающих из шахт, они очищаются от загрязняющих веществ, соленой воды, жидких углеводородов и песчаных смесей в горизонтальных и вертикальных сепараторах и передаются из нижней части абсорбера на абсорбционную очистку кислых компонентов. В качестве абсорбентов применяют растворы аминов (МЭА, ДЭА, ТЭА, МДЭА и др.).

Растворы аминов пенятся при поглощении газов, как обычная пена превращается в пену примесью поверхностно-активных веществ. К сожалению, большинство пеногасителей являются поверхностно-активными веществами. Наиболее распространенным методом контроля пенообразования является добавление пеногасителей в поток циркулирующего раствора для разрушения пены. В связи с этим была проведена исследовательская работа.

**Метод исследования.** Для проведения испытаний была подготовлена модельная система амина, состоящая из 250 мл. 40% регенерированного амина и 5% об. (10 мл) 1% водного раствора ПАВ. В нашем случае в качестве ПАВ служил TSU. В зависимости от рекомендаций производителей пеногасители испытывались либо в товарной форме, либо приготавливались водные растворы различных концентраций.

Один способ испытаний предусматривал ступенчатую подачу раствора соответствующего образца пеногасителя. Для этого через модельную систему амина пропускали газ со скоростью  $500 \pm 25$  см<sup>3</sup>/мин и по достижении пены определенной высоты в раствор подавали порцию пеногасителя (по 0,1 мл либо по каплям). Следующие порции пеногасителя подавали в зависимости от характера разрушения пены: при продолжении роста пены, при достижении вновь первоначальной высоты, либо по истечении установленного времени (30 минут). Всего в опытах подавали до 0,5 мл

водного раствора образца пеногасителя. Подача большого количества пеногасителя не целесообразна.

Второй способ заключался в предварительной подаче образца пеногасителя в количестве 0,5 мл в модельную систему амина, после чего подавали газ со скоростью, приведенной выше. Отслеживалось изменение высоты пены в зависимости от времени.

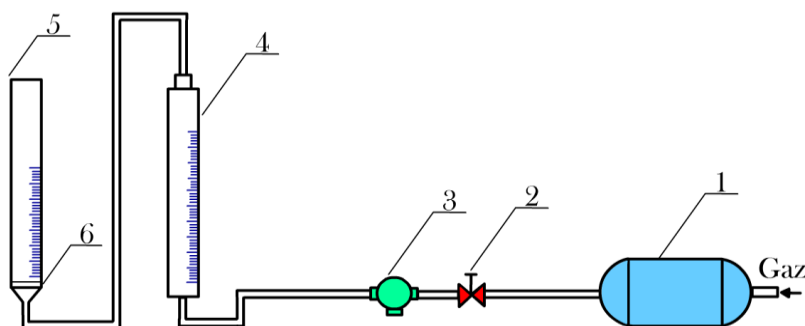
При испытаниях пеногасящих реагентов оценивалась их пролонгирующая способность-время действия реагента после подачи его на образовавшуюся пену, заключающееся в фиксировании времени с начала падения пены после подачи порции пеногасителя и до образования вновь заданной высоты (120 мм). Данный показатель измерялся впервые, для определения продолжительности действия реагентов.

Все реагенты исследовались на термостабильность-определение температуры, при которой начинало изменяться физическое состояние реагента. Для данного испытания пеногасящие реагенты были помещены в термостойкую посуду и подвергались нагреванию на песчаной бане. Отмечалось изменение (или отсутствие изменений) внешнего вида с температурным интервалом 10 °С.

Поскольку процесс адсорбционной очистки газа проводится при достаточно высоких температурах (120 °С и выше), данный показатель характеризует стойкость испытуемых реагентов в реальных условиях проведения технологического процесса.

Для анализа брали 60 мл модельного раствора и пропускали его через адсорбер со стационарным слоем сорбента. Количество сорбента рассчитано в соотношении 1:100 с реальным количеством адсорбента в фильтре FL02 на установках очистки газа от кислых компонентов. Объемная скорость амина в адсорбере соответствовала аналогичному параметру в производственных условиях ( $0,16\text{ч}^{-1}$ ). Для определения точности анализа проводили 3 параллельных опыта и за результат брали среднее значение. Для каждого опыта в адсорбер засыпали новый адсорбент. Испытания проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Технологическая схема определения процессов вспенивания различных растворов представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1. Схема определения пенообразующих свойств реагентов.**

1-фильтр для осушки воздуха; 2-регулятор расхода воздуха;

3-трехходовой кран; 4-ротаметр (реометр); 5-цилиндр; 6-фильтр–диспергатор воздуха.

**Результаты.** В данной исследовательской работе проанализированы показатели качества раствора метилдиэтанолamina, регенерированного из высокосернистых компонентов газа. Данные исследования представлены в таблице 1.

Таблица –1. Данные анализа показателей качества рабочих растворов абсорбента.

Показатель	№ пробы (срок эксплуатации, мес)					
	1(1)	2(3)	3(6)	4(12)	5(18)	6(24)
Концентрация амин, % масс	29,5	33,4	35,4	39	38,7	36,1
pH (Водородный показатель)	8,9	9,1	9,5	9,7	9,6	9,9
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,045	1,035	1,036	1,060	1,069	1,072
ТСС (термостабильные соли), % масс	0,65	0,66	0,69	0,59	0,64	0,73
ПДМ (продукты деструкции метилдиэтанолamina), % масс	9,4	14,5	15,2	18,7	19,3	22,6
Коэффициент поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), мН/м	13,4	14,1	14,5	14,8	15	15,5
Углеводороды, мг/л	0,009	0,050	0,143	0,018	0,110	0,032
Механические примеси, мг/л	955	998	878	1031	710	1133
Содержание кремния, % масс	0,04	0,03	0,16	0,04	0,40	0,05
Динамическая вязкость при 25°C, мПа*с	6,64	7,55	7,95	8,1	8,45	9,1
Вспениваемость: высота пены, мм	16	34	35	37	43	53
стабильность пены, с	20	38	37	44	46	49,2
скорость пенообразования, мм/с	0,21	0,31	0,37	0,39	0,42	0,48

Результаты показали, что регенерированный амин используется в пределах, рекомендованных проектной организацией для эксплуатации (35–40 %), соответственно концентрации изменяется плотность (1,035–1,072 г/см<sup>3</sup>).

Характеризуется увеличением пенообразующих свойств при циркуляции раствора амина в системе. Образованию пены способствуют имеющиеся в растворе ПАВ. Присутствие ПАВ характеризуется более низкими коэффициентами поверхностного натяжения на границе раздела фаз, увеличивая пенообразующую способность раствора. Замечено, что увеличение содержания в амине продуктов деструкции (9,4–22,6% масс) приводит к понижению значений коэффициента поверхностного натяжения исследуемых растворов.

Количество термостабильных солей находится в пределах 1 % масс. Из литературных источников известно, что такое их количество не оказывает существенного увеличения пенных характеристик. Достаточно высокие значения содержания продуктов деструкции амина в исследуемых растворах, колеблются в пределах 18,7 % масс. В работе указывается, что критическим содержанием ПДМ в амине считается 10 % масс.

Присутствие углеводов в количестве 0,009-0,18 мг/л, по данным, хотя и может спровоцировать увеличение вспениваемости амина, но не приводит к дестабилизации работы установок.

Исследуемые пробы регенерированного амина характеризуются высоким содержанием механических примесей (от 710 мг/л). Известно, что механические примеси являются пенообразователями и стабилизаторами пены. В работе указывается допустимая концентрация механических примесей в растворах абсорбента – 100 мг/л.

Определение содержания пеногасящих реагентов (в пересчете на кремний) показало достаточно высокое их количество – до 0,40 % масс, что свидетельствует о большом расходе реагентов и частоте вспенивания раствора. По литературным данным, доля кремния в растворе амина должна находиться на уровне 0,01% масс. Такое содержание кремния в амине свидетельствует о повышенном содержании пеногасящих реагентов в пробах амина, что не может способствовать благоприятному течению процесса, имея противоположный пеногашению эффект.

Проблемы, возникающие на заводе «Газлийский газоперерабатывающий» завод в процессе очистки природного газа от кислых компонентов – повышенное пенообразование абсорбента и временного изменения поглотительной способности в результате загрязнения различными примесями – типичны для предприятий, применяющих технологию абсорбционного извлечения сероводорода и диоксида углерода водными растворами метилдиэтаноламина (МДЭА).

Для сравнения изменения свойств раствора амина на ГППЗ ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завод» в таблице 2 приведены данные лабораторного исследования пенных характеристик (высоты столба пены и её стабильности) проб регенерированного абсорбента на установках очистки газа по мере его эксплуатации в течение 1, 2 лет с частичной заменой и при полной замене.

Таблица–2. Динамика изменения пенных характеристик раствора метилдиэтаноламина (данные лабораторного анализа).

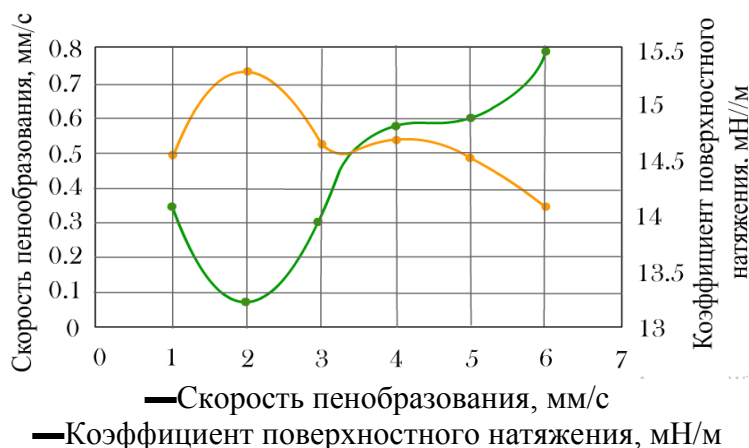
Время Эксплуатации, годы	Пробы			
	1		2	
	пенообразование	стабильность	пенообразование	стабильность
1	52 среднее	24 средняя	38 среднее	44 средняя
2	57 повышенное	41 средняя	59 повышенное	57 повышенная
0	10 низкое	10 низкая	19 низкое	10 низкая

Из данных, приведенных в таблице–2, видно, что чем больше времени эксплуатируется абсорбент, тем выше его пенообразующая способность и стабильность, несмотря на то, что в процессе эксплуатации идет периодическая подпитка свежим раствором. Результаты влияния значения поверхностного натяжения на скорость пенообразования приведены в таблице 3.

Таблица–3. Изменение скорости роста высоты пены от значений поверхностного натяжения.

Показатель. № опыта	1	2	3	4	5	6
Значение поверхностного натяжения, мН/м	13,4	13,1	14,5	14,8	15	15,5
Скорость пенообразования, мм/с	0,21	0,31	0,37	0,39	0,42	0,48

Данные, приведенные в таблице 3 и на рисунке 2, свидетельствуют о противоположном изменении скорости пенообразования с изменением значений поверхностного натяжения.



Рисунок–2. Влияние поверхностного натяжения на скорость роста пены.

В ходе исследований установлено, что увеличение пенообразования абсорбента зависит от количества примесей, собранных в растворе амина. Для этого в исследуемых растворах определяли состав механических соединений и способность к пенообразованию. Результаты исследования представлены в таблице 4.

Таблица–4. Определены показатели изменения свойств пены в зависимости от состава механических соединений.

№ пробы	Количество механических примесей, мг/л	Пенные характеристики	
		Высота пены, мм	стабильность пены, с
рабочий раствор			
1	760	47	53,1
2	813	61	58
3	647	40	54
свежеприготовленный раствор			
4	0,0017	17	24
5	0,0020	19	18
6	0,0032	24	23

Данные, представленные в таблице 4, показывают увеличение пенообразующей способности и стабильности пены растворов амина по мере накопления в нем механических примесей. Спектрометр аналитический рентгеновский анализ проб абсорбента на аппарате VRA-30 показал наличие в них ионов железа и серы, а также никеля, хрома, кальция, магния, цинка. Атомно-абсорбционный спектральный анализ пробы амина с наибольшим сроком использования показал высокое содержание железа. Результаты изменения пенообразующей способности амина от содержания железа представлены в таблице 5.

Таблица–5. Результаты определения зависимости пенообразующей способности амина от содержания железа.

№ опыта	Концентрация железа		Вспенивание	
	% масс.	мг/л	высота, мм	стабильность, с
1	0,00443	57,41	40	12
2	0,00456	54,30	46	18
3	0,00445	55,60	42	18
4	0,00467	54,40	43	20

Определение влияния содержания ПДМ и ТСС в амине, имеющем разные сроки эксплуатации, на пенообразующую способность показало, что рост пены и стабильность резко возрастают с накоплением продуктов деструкции (таблица 6).

Таблица–6. Определение пенообразующей способности раствора от содержания продуктов деструкции и термостабильных солей.

Наименование показателя	Чистый амин	6 мес.	1 лет	2 год
Продукты деструкции % масс.	0	6,1	11,2	14,3
Термостабильные соли, % масс.	0	0,3	0,65	1,44
Вспенивание, мм	24	22	52	58

Образование продуктов деструкции в растворе МДЭА, как указано в работе, происходит в результате высокого содержания диоксида углерода и повышенные температуры в аппаратах. Термическое разложение усиливается по мере насыщения диоксидом углерода, при его высоком

содержании происходят побочные реакции диоксида углерода с аминами с образованием нерегенерируемых или труднорегенерируемых соединений. Скорости данных реакций, как правило, не высоки, но при длительном циркулировании раствора происходит накопление таких соединений в системе амина, что приводит к снижению эффективности процесса абсорбции, вызывает вспенивание и усиливает коррозионную агрессивность амина.

Постоянное применение большого количества химических реагентов может негативно сказаться на качестве поступающего на завод сырья, и, как следствие, явиться одной из причин повышенного вспенивания раствора МДЭА.

Так, в работе лабораторно было исследовано влияние химических реагентов, применяемых в технологических процессах ГПУ, а также продуктов их взаимодействия с продуктивным пластом на вспенивание аминового раствора.

Для выяснения влияния углеводородов на вспенивание абсорбента, в ходе выполнения работ были проведены соответствующие исследования. Суть исследований заключалась в добавлении в модельную систему амина жидких углеводородов (газового конденсата) в определенной концентрации и определении пенных характеристик, согласно приведенной выше методики. Результаты исследования приведены в таблице 7.

Таблица–7. Результаты определения влияния углеводородов на пенообразующую способность МДЭА.

Содержание углеводородов, % об	Высота пены, мм	Стабильность пены, с
0	9	8
0,05	53	13
0,1	54	13
0,2	52	14
0,4	56	15
0,8	62	23
1	65	24

Данные таблицы подтверждают предположение о влиянии углеводородов – уже их незначительное количество приводит к резкому вспениванию абсорбента.

## Выводы.

1. Проведено исследование динамики временных изменений эксплуатационных свойств рабочих растворов диэтаноламина на установках очистки газа кислых компонентов ООО «Газлийский газоперерабатывающий». Было показано, что за время длительной эксплуатации раствора абсорбента ухудшаются его пенные характеристики в результате попадания и накопления в нем различных веществ, что приводит к повышенному вспениванию и дестабилизации работы установок.

2. Экспериментально исследовано влияние на изменение пенообразующих свойств раствора МДЭА таких видов примесей, как механические примеси (например, продукты коррозии); реагентов, применяемых для ингибирования скважин; продуктов деструкции и термостабильных солей, жидких углеводородов.

## Список используемых источников

1. Kohl AL, Nielsen RB. Gas purification. 5th ed. Houston, TX: Gulf Publishing; 1997.



2. Н. А. Пивоварова, Р. Ф. Гибадуллин, Р. Д. Салмахаев, Т. И. Сасина Исследование пенообразующей способности аминного раствора под влиянием различных примесей //Технические и естественные науки 2018 г.
3. Э.Р.Панов., Ҳ.Б.Дўстов., В.Н.Ахмедов., А.Х.Темиров “Газларни нордон компонентлардан тозалашда десорбер қурилмасининг коррозиясига қарши ингибитор олиш технологияси” Монография. Бухоро шаҳри Умид нашриёти.2023.120 Б.
4. Шкляр Р.Л.и друг. Энергосберегающая технология очистки природного газа от кислых примесей // Газовая промышленность. – 2014. - №4.
5. Биенко, А.А. Пенoгашение в процессе очистки природного сернистого газа алканoламинами: дис...канд. техн. наук– Москва, 1998. – 164 с.
6. Чудиевич Д. А., Альгириева Р.Р. Проблема пенообразования на установках очистки газа от кислых компонентов и пути её решения // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. 2016. № 1. С. 22–27.